

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 8 日
Date of Application:

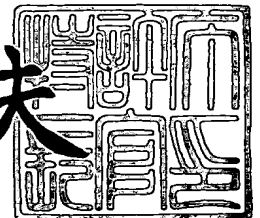
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 2 6 2 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 0 2 6 2 4]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社イノアックコーポレーション
 株式会社デンソー

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-259

【提出日】 平成15年 1月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/10

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノア
 ックコーポレーション安城事業所内

 【氏名】 高野 基広

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノア
 ックコーポレーション安城事業所内

 【氏名】 西村 嘉修

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノア
 ックコーポレーション安城事業所内

 【氏名】 矢野 忠史

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 内山 一寿

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 伊藤 眞弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000119232

 【氏名又は名称】 株式会社イノアックコーポレーション

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100076048

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 喜幾

【電話番号】 052-953-8941

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055413

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9720601

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空調機用シール材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオール、イソシアネート、該ポリオール 1 0 0 重量部に対し 1 ～ 2 5 重量部のオゾン劣化防止剤、触媒および酸化防止剤を含んでなる原料から製造したポリウレタンフォームであって、

前記酸化防止剤、ポリオールの合成時に使用される酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤は、何れも一定以上の分子量を有し、

これによりポリウレタンフォームからの揮発性有機化合物の発生量が抑制されている

ことを特徴とする空調機用シール材。

【請求項 2】 前記揮発性有機化合物の発生量の抑制を示す指標であるドイツ自動車工業会 V D A 2 7 8 に規定の V O C 測定法によると、得られた空調機用シール材の V O C 総量値が 3 0 0 p p m 以下になっている請求項 1 記載の空調機用シール材。

【請求項 3】 前記酸化防止剤およびポリオールの合成時に使用される酸化防止剤の数平均分子量は、少なくとも 4 0 0 以上である請求項 1 または 2 記載の空調機用シール材。

【請求項 4】 前記酸化防止剤およびポリオールの合成時に使用される酸化防止剤として、ヒンダードフェノール系物質である請求項 3 記載の空調機用シール材。

【請求項 5】 前記オゾン劣化防止剤の数平均分子量は、少なくとも 2 8 0 以上である請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の空調機用シール材。

【請求項 6】 前記ポリオールがポリエステルポリオールである場合に、該ポリエステルポリオールは数平均分子量 4 0 0 以上の重合開始剤から製造される請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の空調機用シール材。

【請求項 7】 前記重合開始剤は、ダイマー酸である請求項 6 記載の空調機用シール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

この発明は、空調機用シール材に関し、更に詳細には、該ポリウレタンフォームを素材として車両等に好適に使用される空調機用シール材、殊に空気吹出口等の高温多湿となる部位に好適に使用され、該フォームを製造するに際して使用される各原料を一定以上の数平均分子量を有する高分子物質とすることで、使用時に発生する揮発性有機化合物量を抑制するようにした空調機用シール材に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

一般にポリウレタンフォームは、その原料であるポリオールおよびイソシアネートの種類や、混合量を変えることで、様々な物性、例えば優れた軽量性、クッション性、耐薬品性および耐水性等を発現し得る組成とすることが可能である。そしてその優れた物性および高い汎用性により、ダクトドアおよびエアシール材等の車両用シール材の素材として好適に使用されていた。前記ダクトドアおよびエアシール材は、例えば車両等の各種エアダクト等に設けられる空気調和装置用ドア等に使用される。前記ダクトドアは、空調用、換気用として車両の室内へ適度な温度、湿度等の空気を導入するためのダクトの流路切替弁としての役割を、前記エアシール材は該ダクトドアをシールする役割を夫々担うものである。

【0003】

前記ダクトドアおよびエアシール材は、常にエアダクト内を流れるエアに晒されるものである。そして前記エアには、外気導入時等には水分が、また各種加熱源等の様々な要因により発生するオゾンが含まれている。このため、前記ダクトドアおよびエアシール材等の素材である前記ポリウレタンフォームは、前述の水分およびオゾンに対する耐久性が要求されている。

【0004】

前述のダクトドアおよびエアシール材の素材であるポリウレタンフォームは、その主原料の1つであるポリオールの種類により夫々異なった特徴を発現するものである。すなわち、ポリエステルポリオールを使用したポリウレタンフォーム

(以下、エステル系フォームと云う)の場合、高い柔軟性と優れた圧縮永久歪みおよび耐久性とを備え、かつ優れた耐オゾン劣化性を有している一方で、エステル結合が加水分解されて脆化してしまう、すなわち水分存在下での使用に向かないという問題を内在している。これに対してポリエーテルポリオールを使用したポリウレタンフォーム(以下、エーテル系フォームと云う)は、加水分解に対してはエステル系フォームの3倍以上の耐久性を有するが、その一方で該エステル系フォームに比べてオゾン劣化し易く、例えば前記エアシール材を例に取れば、雰囲気中のオゾンに長期間晒されるうちに、セル膜が破壊されて通気度が大幅に上昇し、シール材として機能しなくなる等の問題がある。

【0005】

このように前記ダクトドアおよびエアシール材が晒される過酷な環境である一方で、その保証期間等については、例えば10年といった長期耐久性が要求されることが多くなっている。そのため、エステル系フォームを使用した際の耐加水分解性(以下、耐湿熱老化性と云う)や、エーテル系フォームを使用した際の耐オゾン劣化性が大きな問題として認識されている。このような問題を解決すべく本願出願人は、以下の[特許文献1]に示す発明「シール材用ポリウレタンフォーム及びそれを用いた空気調和装置用ドア」において、ポリオールとして、特定のポリエステルポリエーテルポリオールを使用し、またはこれに通常のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールを併用し、更に上記の特定のアミン系化合物等のオゾン劣化防止剤を配合することにより、前述の水分およびオゾンに関する問題を解決し得るシール材用フォーム及びこのシール材用フォームを用いた空気調和装置用ドアを案出している。

【0006】

【特許文献1】

特開平9-296160号公報

【0007】

【発明が解決すべき課題】

しかし、前述の水分およびオゾンに関する問題とは別に、通常の空調機用シール材からは、異臭のもととなったり、ガラス面等を曇らせる成分、すなわち揮発

性有機化合物が時間の経過と共に揮発することが知られていた。この揮発性有機化合物は、前記ポリウレタンフォームが自動車等の車両内装材として使用されている場合には、前述の如く車内のガラス面に付着して視界を悪くする問題が指摘される。

【0008】

【発明の目的】

この発明は、前述した従来技術に係る空調機用シール材に関して内在していた欠点に鑑み、これを好適に解決すべく提案されたものであって、該空調機用シール材をなすポリウレタンフォーム原料に特定のアミン系の添加物等のオゾン劣化防止剤を適量配合すると共に、一定以上の数平均分子量を有する高分子化合物を選択して使用する等することで、得られた空調機用シール材や、該フォームから製造される各種製品の耐オゾン劣化性および耐湿熱老化性を抑制すると共に、使用時等に発生する揮発性有機化合物(VOC)の発生量を抑制し得る空調機用シール材を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記課題を克服し、所期の目的を達成するため本願の発明に係る空調機用シール材は、ポリオール、イソシアネート、該ポリオール100重量部に対し1～25重量部のオゾン劣化防止剤、触媒および酸化防止剤を含んでなる原料から製造したポリウレタンフォームであって、

前記酸化防止剤、ポリオールの合成時に使用される酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤は、何れも一定以上の分子量を有し、

これによりポリウレタンフォームからの揮発性有機化合物の発生量が抑制されていることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

次に、本発明に係る空調機用シール材につき、好適な実施例を挙げて以下説明する。本願の発明者は、良好な物性を有する前記空調機用シール材(以下、単にシール材と云う)を得るために、通常に使用される酸化防止剤およびオゾン防止

剤として、一定以上の数平均分子量を有する高分子系のものを選択的に使用することで、揮発性有機化合物(以下、VOCと云う)の発生量を抑制し得ることを知見したものである。なお本発明におけるVOCの値は、ドイツ自動車工業会 VDA 278 に規定される VOC 測定法により測定され、評価される。具体的には、ppm 単位で測定・評価されている。また耐オゾン劣化性については、所要時間オゾンに晒した後の通気度によって評価し、耐湿熱老化性については、湿熱雰囲気に晒した後の引張強度の保持率によって評価している。

【0011】

また本発明においては、前記 VOC 値を測定するドイツ自動車工業会 VDA 278 に規定される VOC 測定法で測定される VOC 値が 300 ppm 以下となるように設定される。そしてこの VOC 値は、酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤について、所定の物質を使用することで基本的に達成される。

【0012】

本発明の好適な実施例に係るシール材は、主原料であるポリオールおよびイソシアネートに対して、オゾン劣化防止剤としての芳香族第2級アミン系化合物等を使用すると共に、酸化防止剤および該オゾン劣化防止剤として夫々その数平均分子量が一定以上の高分子化合物を選択的に使用することで製造されるものである。また必要に応じて、前記添加物として、鎖延長剤、難燃剤、架橋剤、発泡剤および／または整泡剤等が必要に応じて使用される。

【0013】

前記ポリオールとしては、通常、軟質ポリウレタンフォームまたは硬質ポリウレタンフォームの製造に使用されるものを殊に制限なく使用可能であり、一般にポリオールと呼称される水酸基を2個以上有する化合物、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、エチレングリコールまたはグリセリン等が単一または混合されている物質が好適である。この他、水酸基の代わりにカルボン酸、アミン等の活性水素を有する化合物の併用も可能である。また前記各ポリオールは、単独または2種以上の併用の何れでも使用可能である。

【0014】

殊に前記ポリオールとしてポリエーテルポリオールが使用される場合、前記酸化防止剤は本発明に係るシール材製造時だけでなく、該ポリエーテルポリオール合成時にも使用され、この合成時に使用される酸化防止剤(以下、合成時酸化防止剤と云う)が前記VOC値を増大させる大きな原因の1つとなる。従って、前記ポリエーテルポリオール合成時に使用される合成時酸化防止剤についても、前記シール材を製造する際に使用される酸化防止剤と同様に、その数平均分子量が一定以上である高分子系のものを選択的に使用するようになっている。

【0015】

また、前記ポリオールとしてポリエステルポリオールが使用される場合には、その分子中に酸化され易いエーテル基を含有していないため、該ポリエステルポリオール合成時にVOC値を増大させる合成時酸化防止剤は使用されない。しかし、前記ポリエステルポリオールとイソシアネートとを使用して得られるシール材の製造時には、該ポリウレタンフォーム製造時、発熱反応による熱がもたらす部分的な黄変現象、所謂スコーチ(コゲ)現象を防止する目的として酸化防止剤が、前記ポリエーテルポリオールと同様に使用される。そこで全体としてVOC値を低下させるためには、前記酸化防止剤として一定以上の数平均分子量を有する高分子系のものを選択的に使用する必要がある。

【0016】

そして前記ポリエステルポリオールを使用する場合、該ポリエステルポリオール合成時に使用される重合開始剤として、前記酸化防止剤と同様にその数平均分子量が一定以上である高分子化合物が選択される。具体的には、その数平均分子量が400以上となる、例えばダイマー酸等の採用が好適である。通常のポリエステルポリオールでは、合成コスト等の点からアジピン酸の如き、安価かつ低価格な物質を使用することが一般的であるが、この場合、ポリオール合成時に目的とされる数平均分子量まで縮合されない残留物が環状エステルにまで分解され、これがVOC発生の原因となってしまうため、好適な使用には向かない。

【0017】

その他、本発明に係るシール材の主原料となるポリオールについては、その耐オゾン劣化性および耐湿熱老化性を高い水準で併有させるため、得られる該フォ

ームの耐オゾン劣化性に優れるポリエステルポリオールと、耐湿熱老化性に優れるポリエーテルポリオールとの併用が好ましい。この際、両ポリオールの量比は殊に限定されないが、ポリオールの全量を100重量部とした場合に、ポリエーテルポリオールが60重量部以上、好ましくは70重量部以上に設定される。前記ポリエーテルポリオールの量比が60重量部未満の場合、耐湿熱老化性が悪化してしまう。

【0018】

前記ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの中間的な性質を有するポリエーテルエステル・コポリマーポリオール等を使用してもよい。このようなポリオールは、その分子内にエステル基とエーテル基とを有しており、エーテル系フォームに比べて、得られるフォームの耐オゾン劣化性は向上する。更に、耐湿熱老化性はエーテル系フォームと同程度にまで改良される。なお、このようにポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの特性を併有させる場合、本発明においては2級アミン系化合物等のオゾン劣化防止剤の使用により耐オゾン劣化性を確保しているので、その結果、優れた耐オゾン劣化性および耐湿熱老化性を併有するシール材を得ることができる。

【0019】

なお前記ポリオールとして、前述のポリエステルポリエーテルポリオールと、ポリエステルポリオールとを併用する場合は、ポリオールの全量を100重量部に対して、ポリエステルポリオールは15～60重量部、好ましくは20～50重量部に設定される。また、ポリエーテルポリオールとの併用では、このポリエーテルポリオールを50～80重量部、好ましくは60～75重量部に設定される。更に、上記3種類のポリオールを併用する場合は、ポリオールの全量を100重量部に対して、ポリエステルポリオールが15～30重量部、ポリエステルポリエーテルポリオールが25～45重量部、ポリエーテルポリオールが30～50重量部に設定される。

【0020】

前記イソシアネートとしては、一般に軟質ポリウレタンフォームまたは硬質ポリウレタンフォームの製造に使用されるものを殊に制限することなく採用可能で

あり、通常使用されているイソシアネート基を2個以上有する芳香族系、脂肪族系、脂環族系の各種イソシアネート化合物、更には、イソシアネート化合物を変性して得られる変性イソシアネートが使用可能であり、また該イソシアネートを2種類以上併用するようにしてもよい。具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、P-フェニレンジイソシアネート(PPDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチレンジイソシアネート(TMIXDI)、トリジンジイソシアネート(TODI)等の芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキシルジイソシアネート(CHDI)、水添化XDI(H_6XDI)、水添化MDI($H_{12}MDI$)等の脂環族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、リシンジイソシアネート(LDI)、リシントリイソシアネート(LTI)等の脂肪族イソシアネート類が挙げられる。また、その変性体としてはイソシアネート化合物のウレタン変性体、2量体、3量体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレア変性体またはプレポリマー等が挙げられる。そして、製造コストの点から、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の使用が好適である。

【0021】

前記酸化防止剤としては、その数平均分子量が400以上となる高分子物質が使用される。この数平均分子量が400未満であると、この酸化防止剤を使用したポリウレタンフォームのVOC値が大きく増大してしまい、前述の300ppm以下のVOC値を達成し得ない。殊に前述の如く、前記酸化防止剤の数平均分子量による選択がVOC値に与える影響は大きく、更に前記ポリエーテルポリオールの場合には、該ポリオール合成時(合成時酸化防止剤)およびシール材製造時(酸化防止剤)の双方に使用される物質であるので、ポリエステルポリオール以上にその影響度が大きいため留意が必要である。

【0022】

またその種類としては、ポリオール合成時(合成時酸化防止剤)およびシール材製造時(酸化防止剤)に汎用的に使用可能な、例えばカルシウムジエチルビスIII

3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル[メチル]ホスホネート(数平均分子量:695)、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-O-クレゾール(数平均分子量424.7)、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート](数平均分子量:586.8)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](数平均分子量:1178)、チオジェチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](数平均分子量:643)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(数平均分子量:531)、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド](数平均分子量:637)等のヒンダードフェノール系物質が好適であり、該ヒンダードフェノール系物質以外には、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤またはヒンダードアミン系酸化防止剤が挙げられる。

【0023】

前記オゾン劣化防止剤としては、芳香族第2級アミン系化合物やアミン-ケトン系化合物、過酸化物分解剤が、単独または併用して使用され、その数平均分子量が一定以上である高分子化合物が選択される。具体的には、その数平均分子量が280以上となる4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、混合ジアリル-p-フェニレンジアミン、オクチル化ジフェニルアミン等のアルキル化ジフェニルアミンまたはアルキル化ジフェニルアミンが挙げられる。またアミン-ケトン系化合物としては、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン等が挙げられる。更に数平均分子量280以上の過酸化物分解剤としては、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルまたは2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩等が挙げられる。

【0024】

前記オゾン劣化防止剤としては、何れか1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また前記2級アミン化合物の混合量は、ポリオール100重量部に対して1~25重量部に設定される。この混合量が1重量部未満の場合、

耐オゾン劣化性が実用的な水準にまで達せず、また25重量部を越える場合、シール材を得る際の重合・樹脂化反応が阻害され、正常なフォームを得ることができなくなってしまう。なお、前記混合量下限については、好ましくは3重量部以上、更に好ましくは5重量部以上に設定される。

【0025】

この他の添加物については、一般に使用される触媒、鎖延長剤、難燃剤、架橋剤、発泡剤および／または整泡剤が挙げられる。前記触媒としては、従来公知の有機酸金属スズ系触媒または／およびアミン系触媒が、前記鎖延長剤としては、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミンなどの多価アミン等が、前記難燃剤としては、トリスージクロロプロピルホスフェート、トリスクロロエチルホスフェート、ジブロモネオペンチルアルコール、トリブロモネオペンチルアルコール等が夫々挙げられる。前記架橋剤としては、従来公知のエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチローラプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ジエチルトルエンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール類が挙げられる。前記発泡剤としては、水、シクロペンタン、イソペンタン、ノルマルペンタン等の炭化水素類、ノナフロロブチルメチルエーテル、ノナフロロイソブチルメチルエーテル、ノナフロロブチルエチルエーテル、ノナフロロイソブチルエチルエーテル、ペンタフロロエチルメチルエーテルまたはヘプタフロロイソプロピルメチルエーテル等のハイドロフルオロカーボン類或いは液化炭酸ガス等が用いられる。前記整泡剤については、通常の発泡体の製造にて通常使用されている物質が使用可能である。例えば、ジメチルシロキサン系、ポリエーテルジメチルシロキサン系またはフェニルメチルシロキサン系等の各種整泡剤が挙げられる。この他、着色剤、充填剤等を必要に応じて配合することもできる。

【0026】

本発明に係るシール材の製造方法は、通常の2液性ポリウレタンフォームのスラブ発泡法による製造方法と変わりがない。すなわちポリオールと、所定の触媒

、酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤等の副原料とを予め混合し、注入・成形時にイソシアネートと混合攪拌し、大気圧下で常圧発泡させることで製造される。このように製造されたポリウレタンフォームからなるシール材は、その後に所要形状にプレス、プロファイル加工、切り出しまたは切削等の従来公知の方法により所定形状に加工・組み立てられる。

【0027】

また本発明に係る空調機用シール材は、車両空調機用シール材用途に好適に使用されるがそれだけでなく、該シール材をなすポリウレタンフォームから製造されるダクトドアまたは他用途のエアシール材についても該シール材と同様の効果を奏するため、VOCの発生が懸念される部材に好適に使用し得る。更に本発明に係る空調機用シール材をなすポリウレタンフォームは、優れた耐オゾン劣化性および耐湿熱老化性の点から、電子潜像を印刷する、例えばコピー機等のシール材としても好適に使用し得る。

【0028】

【実験例】

以下に、本発明に係る低いVOC値を達成する空調機用シール材たるポリウレタンフォームを製造する際の、オゾン劣化防止剤や酸化防止剤の種類といった条件を変化させて得られる空調機用シール材のVOC値(ppm)を測定した実験例を示す。なお、本発明に係る空調機用シール材は、この実験例に限定されるものではない。

【0029】

(VOC値の測定方法)

以下に記載される各実験例においては、各原料から得られた空調機用シール材に係る各試験片 約7mgをガラスチューブ内に入れ、熱脱着装置(商品名 TDSA(KAS、KAS-3+、KAS-4を含む); Gestel 製)を使用することで、「ドイツ自動車工業会 VDA278」に規定されるVOC測定法を実施した。具体的には、各試験片を温度90℃、時間30分の条件下で加熱し、該加熱時に発生したガスをガスクロマトグラフ質量分析計(商品名 ガスクロマトグラフ質量分析計(品番: 6890-5973N); アジレント製)により分析、VOC

値を算出した。また前述の「ドイツ自動車工業会 VDA 278」の規定に従い、前記 VOC 値測定に引き続き、温度 120℃、時間 1 時間の条件下で加熱し、該加熱時に発生したガスを同様にガスクロマトグラフ質量分析計で分析する FOG 値についても、併せて算出した。

(通気性の測定方法)

JIS K 6301 に規定されるオゾン劣化試験に従って、温度 40℃、濃度 50 p p h m の条件で暴露した際の、暴露前、暴露時間 500 時間経過時および 750 時間経過時における各試験片を、JIS L 1096 に従って通気度を測定した。

(耐湿熱老化性の測定方法)

各試験片から厚さ 10 mm のシート状物を作成し、温度 80℃、相対湿度 95 % の条件で、暴露開始前、30、60、90、120 および 1500 時間経過後に引張強度を測定し、JIS K 6301 に規定された「引張強度の保持率」を算出した。

【0030】

(実験 1) 酸化防止剤の種類と、VOC 値との関係について

前記空調機用シール材の主原料として、酸化防止剤を多く使用するポリエーテルポリオールを選択し、使用される合成時酸化防止剤および酸化防止剤の数平均分子量を変化させて、以下の表 1 に記載の内容とした実施例 1 および 2 に係る空調機用シール材と、比較例 1 に係る空調機用シール材を夫々製造し、VOC 値等を測定した。なお、使用した各原料は、以下に述べる。

【0031】

使用した各原料は以下の通りである。

・ポリエーテルエステルポリオール A
：ポリエーテルポリオール(商品名 GP3000;三洋化成製(OHV=56))+
ポリエステルポリオール(商品名 3P5.6B;三井武田ケミカル製(OHV=56))、ポリオール合成時に使用された合成時酸化防止剤(BHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)(商品名 BHTスワノックス;精工化学製(数平均分子量:220))

・ ポリエーテルエステルポリオールB

： ポリエーテルポリオール(商品名 GP3000;三洋化成製(OHV=56))+
ポリエステルポリオール(商品名 3P56B;三井武田ケミカル製(OHV=56)), ポリオール合成時に使用された合成時酸化防止剤(商品名 IRGANOX 245;チバスペシャリティケミカルズ製(数平均分子量:586.8))

・ ポリエステルポリオールA:商品名 クラポールF3010;クラレ製(OHV=56), (重合開始剤:アジピン酸、数平均分子量:146.2)

・ ポリエステルポリオールB:重合開始剤として、ダイマー酸(数平均分子量:400以上)、DEG(ジエチレングリコール)およびTMP(トリメチルプロパノール)を縮合させて合成した物質(OHV=55)

・ イソシアネート:トリレンジイソシアネート(商品名 TDI-80;住化バイエルウレタン製)

・ 酸化防止剤A:BHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、
数平均分子量:220

・ 酸化防止剤B:商品名 IRGANOX 245;チバスペシャリティケミカルズ製(数平均分子量:586.8)

・ オゾン劣化防止剤A:商品名 ノクラックODA;大内新興化学工業製(数平均分子量:290.7)

・ アミン系触媒:トリエチレンジアミン(商品名 LV-33;中京油脂製)

・ 有機酸金属スズ系触媒:スタナスオクトエート(商品名 MRH-110;城北化学製)

・ 整泡剤:シリコーン整泡剤(商品名 SH193;東レ・ダウコーニング製)

・ 発泡剤:水

【0032】

【表 1】

成分等 (p b w)		実施例 1	実施例 2	比較例 1
ポリエーテルエステルポリオール A エーテル系ポリオール エステル系ポリオール				75/ 30 45
	ポリエーテルエステルポリオール B エーテル系ポリオール エステル系ポリオール	75/ 30 45	←	
	ポリエステルポリオール A	25		25
	ポリエステルポリオール B		25	
	イソシアネート	55.1	←	←
	酸化防止剤 A	-	-	0.01
	酸化防止剤 B	0.01	←	-
	オゾン劣化防止剤 A	5.0	←	←
	アミン系触媒	0.3	←	←
	有機酸金属スズ系触媒	0.3	←	←
	整泡剤	1.5	←	←
	発泡剤	3.9	←	←
	VOC 値 (ppm)	2607	1660	3419
	FOG 値 (ppm)	3243	3048	3519
オゾン劣化性	暴露前通気性	4.5	7.2	6.3
	暴露 500 時間後通気性	6.1	10.8	9.4
	暴露 750 時間後通気性	13.5	16.4	15.8
湿熱老化性	暴露前引張強度 (MPa/%)	162/100	148/100	153/100
	暴露 30 時間後引張強度 (%)	158/98	152/103	153/100
	暴露 60 時間後引張強度 (%)	149/92	141/95	142/93
	暴露 90 時間後引張強度 (%)	134/83	126/85	128/84
	暴露 120 時間後引張強度 (%)	109/67	99/67	100/65
	暴露 1500 時間後引張強度 (%)	78/47	75/51	72/47

・この表中において、通気性の単位は $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ である。

【0033】

(実験 1 の結果)

実験 1 から得られる結果を上記の表 1 に併記する。この表 1 に記載の結果から、数平均分子量が 400 以上の合成時酸化防止剤を用いて合成したエーテル系ポリオールと、数平均分子量 400 以上の重合開始剤からなるエステル系ポリオールとの双方を混合し、数平均分子量が 400 以上の酸化防止剤を用いてポリウレタンフォームを製造した場合、比較例 1 において 3000 ppm を越える VOC 値が約 1/2 の約 1500 ppm 前後と半分程度になることが確認された(実施

例 2 参照)。そして、数平均分子量が 400 以上の合成時酸化防止剤および酸化防止剤だけの使用においては、2500 ppm 程度と 1000 ppm 近い減少が確認された(実施例 1 参照)。また通気性で評価されるオゾン劣化性については、暴露時間 750 時間経過後にあっても、何れも問題がない水準であり、湿熱老化性についても酸化防止剤等の数平均分子量が変化することによる影響は見られなかった。なお参考として、以下の表 2 に前記表 1 に係る各原料がどの程度 VOC 値等に影響を与えているかを記す。なお、この表 2 において、イソシアネート、整泡剤および発泡剤からの VOC 値/FOG 値についてはまとめて示す。

【0034】

【表 2】

成分等(VOC値/FOG値)	実施例 1	実施例 2	比較例 1
ポリエーテルエステルポリオール A			892/8
ポリエーテルエステルポリオール B	0/0	←	
ポリエステルポリオール A	704/242		682/260
ポリエステルポリオール B		28/46	
オゾン劣化防止剤 A	1702/3001	1463/2686	1660/2883
酸化防止剤 A			4150/30
酸化防止剤 B	0/0	0/0	
イソシアネート	201/268	169/316	185/368
アミン系触媒			
有機酸金属スズ系触媒			
整泡剤			
発泡剤			
総 量	2607/3243	1660/3048	7569/3549

・この表中で VOC 値および FOG 値は、ppm で表示されている。

【0035】

上記の表 2 から分かる通り、汎用の酸化防止剤が全体の約 1/3 を、ポリエステルポリオールの重合開始剤が 1/5 を、オゾン劣化防止剤が約半分を夫々占めており、該酸化防止剤および重合開始剤として高分子物質を選択することで、大きく VOC 値を低減させ得ることが確認された。

【0036】

(実験 2) オゾン劣化防止剤の種類と、VOC 値との関係について

前記合成時酸化防止剤および酸化防止剤の数平均分子量が400以上、ポリエステルポリオールとの重合開始剤として数平均分子量が400以上の物質を選択した前記実験1における実施例2を基本として、使用されるオゾン劣化防止剤の種類を変化させて、以下の表3に記載の内容とした実施例3および4に係るシール材を夫々製造し、VOC値等を測定した。なお、前記実験1で得られた実施例2の値を併記する。また使用した各原料は、以下に述べる。

【0037】

使用した各原料は以下の通りである。

- ・オゾン劣化防止剤B：スチレン化ジフェニルアミン(商品名 ステアラールAS;精工化学製(数平均分子量：308.3))
- ・ポリエーテルエステルポリオールB、イソシアネート、アミン系触媒、有機酸金属スズ系触媒、整泡剤および発泡剤については、前記実験1と同様である。

【0038】

【表 3】

成分等 (p b w)		実施例 3	実施例 2
ポリエーテルエステルポリオール B エーテル系ポリオール エステル系ポリオール		75/ 30 45	←
	ポリエステルポリオール B	25	
	イソシアネート	55.1	←
酸化防止剤 B		0.01	0.01
オゾン劣化防止剤 A			5.0
オゾン劣化防止剤 B		5.0	
アミン系触媒		0.3	←
有機スズ触媒		0.3	←
整泡剤		1.5	←
発泡剤		3.9	←
VOC 値 (ppm)		275	1660
FOG 値 (ppm)		1366	3048
オゾン劣化性	暴露前通気性	5.6	7.2
	暴露 500 時間後通気性	10.8	10.8
	暴露 750 時間後通気性	16.4	16.4
湿熱老化性	暴露前引張強度 (MPa/%)	145/100	148/100
	暴露 30 時間後引張強度 (%)	146/101	152/103
	暴露 60 時間後引張強度 (%)	139/92	141/95
	暴露 90 時間後引張強度 (%)	126/87	126/85
	暴露 120 時間後引張強度 (%)	99/68	99/67
	暴露 1500 時間後引張強度 (%)	75/52	75/51

・この表中において、通気性の単位は $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ である。

【0039】

(実験 2 の結果)

実験 2 から得られる結果を上記の表 3 に併記する。この表 3 の結果から、オゾン劣化防止剤として、その数平均分子量が 280 以上の物質を用いることで、更に大きく VOC 値を低減し得ることが確認された。また参考として、以下の表 4 に前記表 3 に係る各原料がどの程度 VOC 値等に影響を与えているかを記す。また通気性で評価されるオゾン劣化性および湿熱老化性については、オゾン劣化防止剤の数平均分子量を変えることによる影響は、殆ど見られなかった。なお、この表 3 において、イソシアネート、整泡剤および発泡剤からの VOC 値/FOG 値についてはまとめて示す。また、前記 VOC 値/FOG 値において 300 p p

m程度のズレは誤差の範囲内である。

【0040】

【表 4】

成分等(VOC値/FOG値)	実施例3	実施例2
ポリエーテルエステルポリオールB	0/0	←
ポリエステルポリオールB	28/46	34/52
酸化防止剤B	0/0	←
オゾン劣化防止剤A		1463/2686
オゾン劣化防止剤B	53/1058	
イソシアネート	188/256	169/316
アミン系触媒		
有機酸金属スズ系触媒		
整泡剤		
発泡剤		
総 量	275/1366	1660/3048

・この表中でVOC値およびFOG値は、ppmで表示されている。

【0041】

上述の表4および実験1に係る表2からも分かる通り、前記オゾン劣化防止剤が最も大きなVOCの発生源であると確認された。

【0042】

【発明の効果】

以上説明した如く、本発明に係る空調機用シール材によれば、該シール材をなすポリウレタンフォームを構成する組成分および実用時に生成される分解物を考慮して、添加剤等の該組成分として一定以上の数平均分子量を有する高分子化合物を採用することで、得られた空調機用シール材等の使用に際して発生していた揮発性有機化合物(VOC)の発生量を抑制した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 空調機用シール材をなすポリウレタンフォームの原料に対して特定のオゾン劣化防止剤を適量配合すると共に、一定以上の数平均分子量を有する高分子化合物を選択して使用する等することで、得られた空調機用シール材や、該フォームから製造される各種製品の耐オゾン劣化性および耐湿熱老化性を抑制すると共に、使用時等に発生する揮発性有機化合物(VOC)の発生量を抑制し得る空調機用シール材を提供する。

【解決手段】 ポリオール、イソシアネート、該ポリオール100重量部に対し1～25重量部のオゾン劣化防止剤、触媒および酸化防止剤を含んでなるポリウレタンフォームから製造される空調機用シール材であって、該酸化防止剤、ポリオールの合成時に使用される酸化防止剤およびオゾン劣化防止剤として、一定以上の分子量を有する物質を使用することでポリウレタンフォームからの揮発性有機化合物の発生量を抑制する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 2 6 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 9 2 3 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市中村区名駅南 2 丁目 1 3 番 4 号

氏 名

株式会社イノアックコーポレーション

特願 2 0 0 3 - 0 0 2 6 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー